

⑫ 特 許 公 報 (B 2) 平1-49369

⑤ Int. Cl. 4

C 08 F 292/00
C 09 D 11/00

識別記号

MCQ
PSZ
101

庁内整理番号

7731-4J
7038-4J

⑭ 公告 平成1年(1989)10月24日

発明の数 2 (全9頁)

⑬ 発明の名称 グラフトカーボンブラックの低粘度の安定な水性分散物

⑯ 特 願 昭58-502302

⑰ 国際出願 PCT/EP83/00175

⑱ 出 願 昭58(1983)7月6日

⑲ 国際公開番号 WO84/00372

⑳ 国際公開日 昭59(1984)2月2日

㉑ 公表番号 昭59-501462

㉒ 公表日 昭59(1984)8月16日

優先権主張 ㉓ 1982年7月9日 ㉔ 欧州特許機構(E P) ㉕ 82810295.4

㉖ 発 明 者 ベルマン・ギユンター スイス国コミューン1291シユマン・ド・ラ・ドーフィン39

㉗ 発 明 者 ニュイエン・ヴァン・ フランス国74350クルセーユ・コボンネックス(番地なし)

㉘ 発 明 者 ブーセル・フランソワ フランス国74160サン・ジュリエ・エ・ジュヌヴオア・グ
ーズ ロッサーフェジエール(番地なし)

㉙ 出 願 人 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地

㉚ 代 理 人 弁理士 佐々木 清隆 外3名

㉛ 審 査 官 塚 中 哲 雄

㉜ 参考文献 特公 昭46-26970(JP, B1) 英国特許1421529(GB, A)

1

㉝ 請求の範囲

1 カーボンブラックの安定な水性分散物、又は懸濁物であつて、その粒子がアクリルモノマーのアルカリ金属塩から誘導されたアルカリ金属ポリアクリレート及びアクリルモノマーのアンモニウム塩から誘導されたアンモニウムポリアクリレートから選択される化学的に結合された水溶性のポリオレフィン鎖残基をグラフトされており、その固体含量は約1~15重量%であり、粘度は室温で約2~30cPであるところの分散物又は懸濁物。

2 pHが5~9である請求の範囲第1項記載の分散物又は懸濁物。

3 5~15重量%のグラフト化カーボンブラックを含む分散物の15 μ の湿ったフィルムから得た乾いたフィルムで測定した化学的濃度が0.8~1.5である請求の範囲第2項記載の分散物又は懸濁物。

4 水溶性にするグラフトされたポリマー又はコポリマー鎖残基の量がカーボンブラック粒子面積1 μ 当たり約0.1~2mgである請求の範囲第2項記

2

載の分散物又は懸濁物。

5 グラフトされた鎖残基中で互に重合されたモノマー単位の平均数が約20~200である請求の範囲第2項記載の分散物又は懸濁物。

6 1~30ml/分の10 μ メツシユスクリーンの透過性及び0.1~10ml/分の1 μ メツシユスクリーンの透過性を持つ請求の範囲第2項記載の分散物又は懸濁物。

7 カーボンブラックがサーマルブラック、ランブブラック、チャンネルブラックおよびファースブラックから選択される請求の範囲第2項記載の分散物又は懸濁物。

8 更に0.1~20重量%のバインダーとして働くグラフトされていないホモ又はコポリマーを含む請求の範囲第2項記載の分散物又は懸濁物。

9 (1) カーボン粒子の表面のキノン及びフェノールラジカル停止官能性が抑制されそしてグラフト反応位置に転化するまでカーボンブラックを水中で過酸化剤と共に攪拌下に加熱するこ

と、次に

(2) 少くとも一つの適当なラジカル重合しうる水溶性にするモノマーであるアルカリ金属アクリレート又はアンモニウムアクリレートを加え、そして過酸化物ラジカル重合開始剤の存在下で該モノマーの重合とカーボンブラック粒子へのグラフト反応を同時に行わしめることを包含するカーボンブラックの安定な水性分散物又は懸濁物の製造方法。

10 過酸化物に加えてアミンラジカル重合促進剤が用いられる請求の範囲第9項の製造方法。

11 アミン促進剤がN、N'-テトラアルキルエチレンジアミン及びその高級類似物、たとえばN、N'、N''-ペンタアルキル-ジエチレントリアミンなどから選ばれる請求の範囲第10項の製造方法。

12 過酸化物が過硫酸一、過硼酸一、過リン酸一のアンモニウム及びアルカリ金属、及びアルカリ金属過酸化物などから選ばれる請求の範囲第9項の製造方法。

13 過酸化物が $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 又は $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ である請求の範囲第12項の製造方法。

14 過酸化段階(1)においてカーボンブラックに対する過酸化物の重量比が約0.1~0.5である請求の範囲第9項の製造方法。

15 過酸化前の選ばれたカーボンブラック上のグラフト反応位置の平均密度が粒子1g当たり約1~3000 μ 当量である請求の範囲第9項の製造方法。

16 カーボンブラックに対する重量性モノマーの重量比が約0.5~30である請求の範囲第15項の製造方法。

17 段階(2)における過酸化物の量がモノマー1g当たり約0.01~0.1gである請求の範囲第16項の製造方法。

18 アミン開始剤の量が過酸化物1g当たり約0.01~1gである請求の範囲第17項及び第12項記載の製造方法。

19 段階(1)及び(2)の温度が常圧下で約50~100℃である請求の範囲第9項の製造方法。

20 段階(2)の期間が約1~60時間である請求の範囲第9項の製造方法。

明細書

本発明は、カーボンブラックの水性懸濁物又は

分散物に関し、より詳しくは、カーボンブラックの粒子が、化学的に結合された水溶性のポリオレフィン鎖、好ましくはアクリルモノマーのポリマー又はコポリマー、とくにポリアクリル酸アンモニウム及びアルカリ金属によりグラフトされたところのカーボンブラックの水性懸濁物に関する。本開示においてポリオレフィンという言葉は、水溶性の官能基を有するフリーラジカル重合しうる二重結合を持つモノマーを言うものとする。このようなモノマーの詳細は後に述べる。

本発明はまた、そのような水性懸濁物を作る方法及びインク組成物、すなわちジェット印刷機によるジェット印刷用インクを作るためのその用途に関する。

15 ジェット印刷は、使用されるインク組成物に達成困難な或る条件を課す。たとえばそのようなインクは、高い光学的濃度を持たねばならない、即ち比較的高濃度のカーボンブラックを含み、同時に極めて低い粘度及び表面張力、すなわち各々20 1.5~10cP及び30~50dyne/cmのオーダーを示さねばならない。またカーボンブラック粒子は、極めて微細であり、従つて好ましくは細かいフィルターたとえば1~50 μ メツシユフィルターを自由に通過できねばならない。更にそのような懸濁物25 においてカーボンブラック粒子は、時間と共に沈降してはならない。即ち粒子は、長時間懸濁状態に留まらねばならない。

カーボンブラックは本質的に疎水性なので、上述の性質を達成するためにカーボンブラック粒子上に水溶性ポリマーラジカルをグラフトし、粒子を水と親和的にし水に自由に分散しうようにする試みがなされてきた。

35 すなわち日本国特許出願公開昭和55年147561号(ケミカルアブストラクト94, 192963)において、エタノール中で、 α 、 α' -アゾイソブチロニトリル(AIBN)の存在下でかつ照射下にアクリル酸をカーボンブラック粒子にグラフトすることが開示されている。カーボンブラックへのアクリレートエステルの熱的グラフト及び重合はまたケミカルアブストラクト94, 48453に記載されている。40 日本国出願公開昭和49年81038号において、AIBNの存在下で140℃でカーボンブラックにスチレンを重合及びグラフトすることが開示され(ケミカルアブストラクト82, 1463002)、また日

本特許出願公告昭和49年11557号(ケミカルアブストラクト81, 106311)ではDMF中でAIBNの存在下でアクリロニトリルをカーボンブラックに重合及びグラフトさせることが開示されている。西ドイツ国特許出願公開2130617(ケミカルアブストラクト76, 113947)では、プレポリマー化したモノマーのカーボンブラックへの直接的グラフトが記載され、日本国特許出願公告昭和46年26970号及び英国出願公開1191872ではメチルイソブチルケトン及び他の有機溶剤中でのグラフト化したアクリル酸及びブチルアクリレートコポリマーを有するカーボンブラックの製造が記載されている。このようなグラフト化されたカーボンブラックは、水性アンモニア溶液に容易に分散する。

英国出願公開1421529において、水性媒体中でカーボンブラックと適当な界面活性剤の存在下でオレフィン性不飽和モノマーを懸濁重合して顆粒を作ることが開示されている。重合後に形成されたカーボンブラックを内包するポリマービーズは水性相から分離され、膨脹される。

上述の技術は有効であるが、しかしそれらは均一に分散された親水性化されたカーボンブラック粒子を与えず、またそれらはカーボンブラック粒子のグラフトを行うために有機溶媒又は水性有機溶媒の使用に存在する。このようなグラフト化粒子が水性ジェットインクの処方において用いられねばならない場合、有機溶剤が先ず除去されねばならず、そして粒子はそのようなインクに適した水性媒体中に再分散されねばならない。この方法は冗長であり、グラフト化粒子はジェット印刷機で用いるのに適する組成物を与えるジェットインクの処方において十分に良好に分散しないことが判っている。

従つて、グラフト化カーボンブラックの適当な水性分散物又は懸濁物が得られ、これは後で通常の他のジェットインク成分を加えることによりジェットインク組成物に直接転化できるようなやり方でグラフト化及び重合を行うことが望まれた。更に、カーボンブラック粒子が十分に親水性とされて高度に水と親和的になり、従つて高い固体含量においてさえ極めて低粘度の溶液を与えるところのカーボンブラック粒子の水性懸濁物又は分散物を得ることが望まれた。そのような場合、粒子

にグラフトされた基の溶解力が非常に強いので真の溶液に極めて近い分散物を与える。

本発明のグラフト化カーボンブラックの水性懸濁物は、このやり方で得られた。それは下記のパラメーターを特徴とする：グラフト化カーボンブラックの濃度は約1~15重量%であり、その粘度は室温で僅か約2~30cPである。水溶性にするグラフトされたポリマー又はコポリマー鎖の重量は、好ましくはカーボンブラック粒子の表面1 μm^2 当り約0.0001~約0.002 μg (すなわち0.1~2 mg) であり、これは従来技術に比べて実に極端に小さな量である。1 μm^2 の表面積を得るのに要するカーボンブラック粒子の重量は種類及び特級に依存して約0.003 μg から約0.16 μg まで変動するので、カーボンブラック1 μg 当りのグラフトされた物質の重量は約0.0006~0.6 μg であろう。しかし15~150 $\mu\text{m}^2/\text{g}$ (すなわち0.006~0.06 $\mu\text{g}/\mu\text{m}^2$) の範囲の等級カーボンブラックが通常好ましい。グラフトされた鎖中で互に結合するモノマー単位の数は、好ましくは約20~200である。グラフト鎖の長さは、十分な“水溶性”(すなわちグラフトされた粒子の顕著に良好な分散性)を与えるのに十分でなければならず、しかしあまりに大きな分子量とその結果のあまりに高い粘度及び汙過性の問題を避けるためにあまりに大きくてはならない。このことはまた、グラフト化と高分子量ポリマーへの重合が同時に起り、もつて本発明におけるような水へのカーボンブラックの“疑似溶液”の形成を妨げる従来法とは対照的である。

上述の範囲のグラフト鎖により、本発明の懸濁物は10 μm メツシユスクリーンを迅速に通じ、1 μm メツシユスクリーンをゆつくり、しかし許容できる速さで(たとえば孔の大きさに依存して0.1~10 $\text{ml}/\text{分}$ の速度で)通る。ポリアクリレート鎖はカーボンブラック表面から近い所でちぎれるか又は渦巻いており、そして外側に放射状に向いているカルボキシレート基で表面を包み、もつて適当な溶解特性を与えるものと考えられる。これは、pHが好ましくは約5~9に保たれる場合にそうなる。実際に、このpH範囲外では本発明の分散物はその望ましい特性をいく分失う(たとえば沈降が起る)ことが判つた。疎水性のカーボンブラック粒子が、カーボンブラック1 μm^2 当り約1/10 mg という少量のグラフトされたアクリレートによつて水

に非常に良好に分散される、すなわち溶解されるに近くなることは、特に注目に値する。もちろん、上述したパラメーターは厳密な制限ではなく、本発明の目的を外れることなく上述の範囲を少し越えるか又は下回ることができる。

本発明のグラフト化カーボンブラックの水性分散物の製造法は、カーボンブラックを水中で水溶性過酸化化物で処理し、過酸化の後に水溶性アクリル系モノマー及び更に過酸化物を加えることを包含し、これによりモノマーの均一フリーラジカル重合及びカーボンブラック粒子へのグラフト反応が同時に起るであろう。反応はフリーラジカル重合促進剤たとえばアミン系促進剤の存在下又は不*

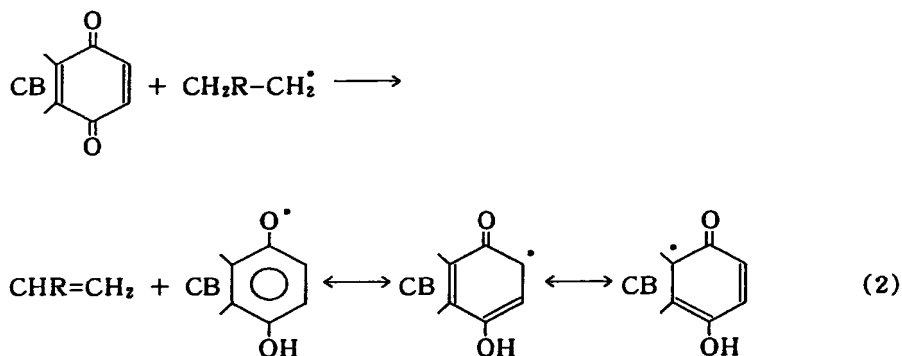
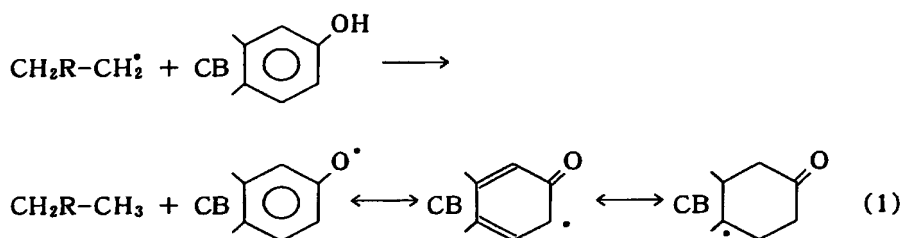
*存在下で行うことができる。

カーボンブラックへのラジカルグラフト反応に関する機構の検討については、下記の情報を与えることができる。

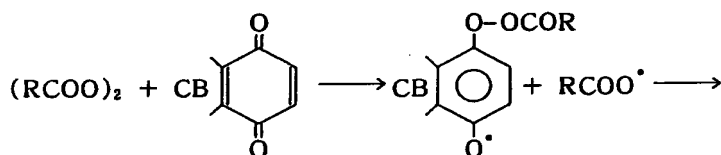
5 カーボンブラックは本質的に、一般に球形のカーボン粒子から成り、その表面に酸素を持つ基、たとえばカルボキシル、フェノール及びキノン官能基を有する。

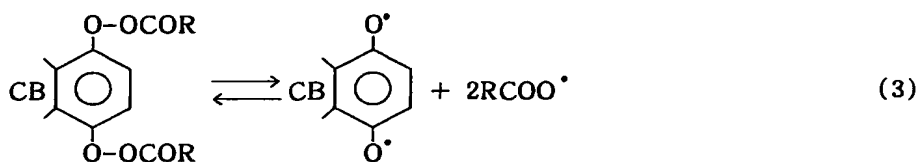
10 フェノール及びキノン官能基は重合停止剤として働きうる。なぜならそれは、開始剤（たとえば $\bullet\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{R}$ ）と反応して安定なラジカル（非反応性の）を形成するからである。

すなわち



対照的に、過酸化物（たとえば $\text{RCO}-\text{O}-$ であろう：
COR）は、たぶん主に下記のように反応するで 35





反応(3)で形成されたラジカルは従つて、反応(1)及び(2)におけるようなオレフィン重合の禁止の代りに、それを促進するであろう。

本方法で用いられる過酸化物は、水溶性過酸化物、たとえばアンモニウム及びアルカリ金属過酸塩、たとえば過硫酸ナトリウム、一カリウム及び一アンモニウム、及び対応する過リン酸塩、過硼酸などである；アルカリ金属過酸化物及び過酸化水素も用いる。本発明で適当な他の過酸化物開始剤は *Encyclopedia of Polymer Science & Technology*, vol.2, Interscience Publishers, p.230-233, (1965) に挙げられている。

本方法で用いる重合性オレフィン性モノマーは、水溶性のアクリルモノマーである、たとえばヒドロキシル、ケトン及びニトリル官能基で置換された又は置換されていないアクリル酸一及びメタクリル酸一アルカリ金属及び一アンモニウムである。もちろんアルカリ金属としてはナトリウム、カリウム、リチウム及びより高い分子量のアルカリ金属が挙げられる。アンモニウムとしては、 $^+\text{NH}_4$ 基及び $^+\text{NR}_4$ 基が挙げられ、ここでRは水素原子又は現在の化学において一般に知られるアルキル基である。塩になつていない遊離のカルボキシル基を持つ置換又は非置換のアクリル酸及びメタクリル酸化合物もまた用いるが、しかし得られるグラフトカーボンブラック水性分散物の粘度がアルカリ塩形のモノマーを用いた場合ほど低くないので、それほど好ましくない。また、アルカリ塩モノマーを用いて直接得たものと同じ分散物を得ようとして、遊離のCOOHを含むグラフトカーボンブラック水性分散物をアルカリ金属水酸化物で処理すると、粘度が全く予期せぬことに減少するのではなく増加することが見いだされた。また他の水溶性ビニルモノマー、たとえばアクリルアミド、メタクリルアミド、N-ビニルピロリドン及びヒドロキシエチルアクリル酸もまた、好ましくは上述したアクリレートとの混合物

として用いられる。本発明で用いる他のいくつかのモノマーは、上述した *Encyclopedia of Polymer Science & Technology* に挙げられている。

カーボンブラックは種々の供給源から選択することができ、通常のタイプのカーボンブラック、すなわちチャンネルブラック、サーマルブラック、ランプブラック及びフアーネスブラックが挙げられる。フアーネスブラックが好ましい。本発明において用いるカーボンブラックについての文献は、DONNET及びVOET; *Carbon Black Physics, Chemistry and Elastomer Reinforcement*, Marcel Dekker Inc., (1976) である。

本方法において促進剤が用いる場合には、一般に入手できるフリーラジカル重合促進剤を用いることができる。アミン促進剤たとえばテトラメチルエチレンジアミン、ペンタメチルジエチレントラミン、ヘキサメチルトリエチレンペンタミンなどが便利である。

オレフィンモノマーによる重合とカーボンブラックのグラフトを同時に実施するために、成分を水中で50~100°Cで、好ましくは還流温度で攪拌することが好ましい。

反応時間は還流温度で約1時間~約60時間である。より長い反応時間は害はないが、不経済である。冷却後に、副生成物として生成したグラフトしていないホモポリマーを、慣用の方法たとえば凍結乾燥、遠心分離又は透析により除去することができる。しかし多くの用途には、このことは必要でない。このようなホモポリマーの存在は、ジェットインク組成物にグラフトカーボンブラック分散物を用いるためには有害でない。それどころかこの溶液中におけるホモポリマーの存在は、印刷された表面へのインクの接着及びカーボンブラック粒子同志の接着を改善するのに役立つバインダー成分として働くであろう。このことは予期せざる驚ろくべきことであり、ジェットインク用の

途における従来の組成物に比べ本発明の分散物をかなり有利にする。

本発明法で用いられるべき反応剤の量は下記の通りである：最初の過酸化段階においてカーボンブラック100gに対して $K_2S_2O_8$ として計算して約10~50gの過酸化物又は当量の他の水溶性過酸化物を用いることができ、アミン促進剤を用いる場合には約0.1~5gの、たとえばN-テトラメチルエチレンジアミン (TEMED) 又は当量の他のアミン促進剤を用いることができる。しかしこれらの量は、十分な過酸化物が用いられる限り、制限されない。過酸化は、50~100°Cで攪拌下に水中で約1~24時間行うことができる。しかしこれらの条件は、反応が完了できる限り、制限されない。

第二の段階すなわちグラフト反応段階において、用いうるオレフィンモノマーの量は、カーボンブラック1g当たり約0.01~約0.5モル量の間で変りうる。用いられるべきモノマーの量は明らかに、カーボンブラック粒子上のグラフト位置の密度に関係し、これはカーボンブラックのタイプによつてかなり異なり、一般に粒子上のキノン及びフェノール官能基の面積密度に関係する。カーボンブラックの大手製造業者のデータによれば、キノン及びフェノール基の密度はカーボンブラック1g当たり約1~約3000 μ 当量の間で変えることができる、これは前述した1g当りの面積の範囲（カーボンブラックの種類に依存する）を考慮すると約0.01 μ 当量/ ml ~約10 μ 当量/ ml の範囲の数字を与える。すなわちグラフト反応段階におけるモノマーの量は、選択されたグラフト当量及び用いられるカーボンブラックのグラフト位置密度の関数として適合される。

重合グラフト反応段階で用いられる過酸化物の量は、用いられるモノマーの量に依存し、モノマー1g当たり約0.01~0.1g ($K_2S_2O_8$ として計算して)であることができる。当量の他の過酸化物を用いることもできる。アミン促進剤たとえばTEMED又は当量の他のアミン促進剤を用いる場合、過酸化物1g ($K_2S_2O_8$ として計算して) 当り0.01~1gのオーダーの量のTEMEDを有利に用いうる。上述した反応例比及び量の総ては制限されるものではなく、ある場合には上述の範囲より少くとも又は多くてもよい。但しもちろん、

個々の反応剤の量は反応を達成するのに十分な程度であり、不経済になるほど多くてはならない。

本発明のグラフト化カーボンブラックの水性懸濁物は、ジェットインク組成物を作るために直接使用できる。このために、適当量の慣用のジェットインク添加物、たとえば湿潤剤、界面活性剤及び粘度調節剤、染料、防微剤、酸素吸収剤、緩衝剤、pH調節剤を懸濁物に加えることが十分である。本発明において、重合及びグラフト反応の間に形成された残留ホモポリマーの存在により、かなりの予期せざる利点が得られる。界面活性剤としては、非イオン性化合物、たとえばポリオキシエチレンソルビタンモノラウレートなどが好ましい。湿潤剤としては、ポリグリコール又はグリコールアミン、たとえばジエチレングリコール、グリセリン、 α -チオジグリコール、トリエタノールアミン及びN,N-ジメトキシメチル-2-イミダゾリドンが適当である。このような添加物の量は通常の場合と同じである。

染料としては、GIアシッドブラックNa 1, 24, 26, 48, 58, 60, 109, 119及び131を用いうる。防微剤としては、ナトリウムデヒドロアセート、1, 2-ベンズ-イソチアゾリン-3-オン、6-アセトキシ-2, 4-ジメチル-m-ジオキサン又はホルムアルデヒドを用いうる。酸素吸収剤としては、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウムを用いうる。pH調節剤としては、HCl及びNaOHを用いうる。

上述したジェット印刷インクにおける用途の他に、本発明の水性分散物は、他の多くの目的のために用いることができる。そのような目的のうち、万年筆、ボールペン、フェルトペン、凹版印刷、グラビア印刷、輪転機印刷、エラストグラフ印刷、タイプ印刷、輪転機新聞印刷などに用いるインクを挙げることができる。

下記の実施例は、本発明を例示するものである。

実施例 1 (比較)

43gのカーボンブラック (等級 "Regal-R"、キノン密度2 μ 当量/g、CABOT社製) を、300mlの水と30mlのエタノールと共に攪拌した。次に、4.3gの過硫酸アンモニウムと0.2gのN-テトラエチル-エチレンジアミン (TEMED) を加え、混合物を90°Cで18時間攪拌した。次に43.2g

13

のアクリル酸と1gの $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ を加え、混合物を95~98°Cで還流下に24時間攪拌した。冷却後に、良く分散された、ポリアクリルグラフト化カーボンブラックの懸濁物が得られ、その固形分濃度は約14%であった。この溶液のpHは約2、粘度は約45cPであった。約200mlの水で希釈すると、良好な不透明性及び印刷用ジェットインクとして用いるはるかに低い粘度のカーボンブラック分散物となった。希NaOH溶液中で中和すると粘度が増した。

実施例 2

50mlの水中の15gのカーボンブラック（等級“Regal R”）を1.5gの $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 及び0.1mlのTEMEDと共に95°Cで4時間攪拌し、その後30% NaOH水溶液41.6ml中の22.5gのアクリル酸溶液を2gの $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 及び0.1mlのTEMEDと共に加えた。混合物を更に95°Cで24時間攪拌した。次に冷却すると、約20%の固体グラフト化カーボンブラックの分散物(E)が得られた。pHは5.7、粘度は7.1cPであった。約10~15%の分散固体となるように希釈することにより、なお許容できる不透明性（黒さ）を持つ、より低粘度のものが得られた。

上述した実験を繰返した。但し過酸化段階でTEMEDの代りに0.3mlのTRIS-TEMED(TRISはトリス（ヒドロキシメチル）-アミノメタンを意味する）を用いてグラフト化段階ではアミンを用いなかった。4.9cPの粘度及び5.5pHを有する、同等の固体濃度の分散物(F)が得られた。しかしこれは、3300rpmの遠心分離による3分間の沈降により沈澱し、これは許容できないと考えられた。

“Regal-R”カーボンブラックの代りに“Elftex-5”カーボンブラック（ファーンズブラック）を用いて、各々分散物(E)及び(F)の場合と正確に同じにして、相当する濃度の分散物（G及びH）を作った。分散物Gは5.7のpH及び希釈しないで12.1cPの粘度を持った；それは30分間の遠心分離後に沈澱しなかった。分散物Hは5.4のpH及び希釈しないで7.1cPの粘度を持った。それは24分間の遠心分離後に沈澱した。室温で1年間の貯蔵後にほとんど沈澱がなかった。

実施例 3

過酸化段階において100gの水、15gのカーボ

14

ンブラック（“Elftex-5”）、1.5gの $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、0.3mlのTEMED及び95°Cの温度、重合グラフト段階において22.5gのアクリル酸、65mlの30% NaOH、2gの $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、1mlのTEMED及び35~40時間の沸騰（温度98°C）条件を用いて実施例2の実験を4度繰返した（試料I1~I4）。変数は過酸化時間であり、1時間（I1）、2時間（I2）、4時間（I3）及び6時間（I4）であった。結果の間に有意な差は見られず、総ての分散物は5.8~6.0のpH、希釈せずに約15~17cPの粘度を持っていた。約5~10%のグラフト化固体まで希釈した分散物は、ずっと低い粘度となお許容できる不透明性を示した。

実施例 4

下記の条件下で実施例2の実験を繰返した。

過酸化段階：水100ml；カーボンブラック（“Elftex-5”）15g； $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 及びTEMEDは下記の表Iに従い変えた；2時間、95°C。

グラフト及び重合段階：30%NaOH65mlで中和された22.5gのアクリル酸からのアクリル酸ナトリウム； $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 2g；TEMED1ml；24時間98°C。表Iのデータに従い4つの試料（J1~J4）が作られ、表に示した粘度を持つ対応する分散物を与えた。

表 I

試料	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (g)	TEMED(ml)	粘度(cP)
J1	1.5	0.15	13.6
J2	2.25	0.23	18.7
J3	3.0	0.30	15.3
J4	3.75	0.38	18.0

水で希釈して5~10%固形分の低粘度水性分散物を作ると、上の試料はなお許容できる不透明性と沈降時間を持った。

実施例 5

実施例4で述べたのと同様な実験（K1~K4）を下記条件下で行った。但し、第二段階で用いた $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ とTEMEDは次の表IIに示す通りであった。

過酸化段階：水100ml；カーボンブラック（“Elftex-5”）15g； $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 3g；TEMED0.3ml；2時間、95°C。

グラフト及び重合段階：30%NaOH溶液65mlで中和された22.5gのアクリル酸からのアクリル酸ナトリウム； $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 及びTEMEDは表IIに表

15

示；48時間98℃。他のデータと結果は次の表に示されている。

表 II			
試料	K ₂ S ₂ O ₈ (g)	TEMED (ml)	粘度 (cP)
K1	1.0	0.5	10.4
K2	1.5	0.75	17.7
K3	2.0	1.0	19.6
K4	2.5	1.25	16.6

3300rpmで遠心分離すると、総ての試料について沈降時間は3.5時間より長かった。

実施例 6

先の実施例と同様な実験（試料L1～L4）を、重合グラフト段階で種々の量のアクリルモノマー、K₂S₂O₈及びTEMEDを用いて行った（下の表Ⅲ参照）。また下記の条件を用いた：

過酸化段階：水100ml；カーボンブラック（“Elftex—5”）15g；K₂S₂O₈3g；TEMED0.3g；2時間、95℃。

グラフト及び重合段階：アクリル酸、K₂S₂O₈及びTEMEDは下の表に従う；46時間98℃；中和するのに必要な当量のNaOHを含む65mlのNaOH水溶液。3300rpmでの遠心分離後の沈降時間は表Ⅲに示される。

表 III					
試料	アクリル (g)	K ₂ S ₂ O ₈ (g)	TEMED (ml)	粘度 (cP)	遠心分離沈降 (分)
L1	10	0.88	0.44	6.6	30
L2	15	1.33	0.67	5.7	30
L3	22.5	2	1.0	13.7	>90
L4	30	2.66	1.33	27.1	>90

試料L1とL2のグラフト化の程度は、不透明性及び粘度の最適条件を達成するためにボーダーラインであると考えられた（不透明性測定については、たとえば実施例9参照）。

実施例 7

グラフト反応位置の高密度を持つタイプのカーボンブラックを用いることの重要性を、他の等級のカーボンブラック、すなわち“Regal—R”（キノン位置2μ当量/g）及び“Vulcan6”（グラフト位置70μ当量/g）を用いて先の実施例の実験を繰返すことにより証明した。過酸化及びグラフトの二つの段階に関するデータは表Ⅳ及び表Ⅴに示される。比較のために先の試料（実施例6か

16

らのL3）も表に含まれている。表に示した特定のデータを除いて、他の条件は実施例5に述べたのと同じであつた。

表 IV (過酸化)			
試料 (No.)	カーボンブラックタイプ及び量 (g)	キノリン濃度 (μ当量/g)	比表面積 (m ² /g)
5 L3	Elftex-5(15)	18	74
L5	Regal-R (13.9)	2	80
L6	Vulcan-6 (9.7)	70	115
10 M3	Vulcan-6(15)	70	115

表 V (重合及びグラフト)			
試料 (No.)	グラフト化後の溶液の粘度 (cP)	3300rpmでの遠心分離 (時間)	光学的濃度
15 L3	13.7	>2.5	1.40—1.45
L5	6.3	<0.5	0.96—0.98
L6	6.7	>2.5	1.15—1.22
M3	18.8	>2.5	1.44—1.48

20 表Ⅴのデータは、高い比表面積を持つカーボンブラックを用いると、高い光学的濃度と低い分散物粘度のより好ましい組合せが得られることを示す。

実施例 8

25 グラフト及び重合の期間を変えた他は実施例7の試料L6の場合と同じ条件でグラフト化カーボンブラック試料を作つた。

他の一般的反応パラメータを下に示す；

30 過酸化段階：水100g；カーボンブラック（“Elftex—5”）15g；K₂S₂O₈3g；TEMED0.3ml；2時間、95℃。

グラフト及び重合：アクリル酸22.5g；中和30%NaOH65ml；K₂S₂O₈2g；TEMED1ml；温度98℃；時間下記参照。

35	グラフト及び重合期間 (時間)	懸濁物の粘度 (cP)
	0	測定せず
	5	12.2
	21	13.3
40	45	13.4
	69	17.5
	91	18.8

上のデータから、約5時間の反応時間後に、許容できる粘度（すなわちグラフトの程度）が得ら

17

れることが判る。約60~70時間を越える反応期間は、グラフト反応収率をたいして改善することなく粘度を不適當に上げるであろう。

実施例 9

試料L3(実施例 6 参照)と同じグラフト化カーボンブラック (“Elftex-5”) の水性分散物の試料を、グラフト化カーボンブラックの含量が約5~15重量%になるまで水で希釈した。次にこの試料を下記の表VIに従う慣用のジェット印刷インク成分と混合した。粘度、光学的濃度及び表面張力パラメータを測定した。表VIにまとめて示す。給

18

ての溶液は、10 μ メツシュフィルターを迅速に通過し、1 μ メツシュフィルターをゆつくり（しかしなお許容できる速度で）通過した。約0.80より上の光学的濃度は、ジェットインクにとって許容できると考えられる。

不透明性は下記のように測定された：約0.5~1 gのインク組成物を一枚のジェット印刷紙上に置き、適当に校正されたドクターブレードで広げて15 μ の層とした。フィルムを空気中で約30秒間放置乾燥し、マクベス (McBeth) 濃度計で慣用の標準方法に従って不透明性を測定した。

インクの試料	表 VI		
	L 32	L 31	L 305
溶液 (ml)	103	51.5	77.25
エチレングリコール (g)	8	4	2.75
水 (ml)	—	—	25
10%グリコール水溶液 (ml)	—	55.5	—
Tween20 (ポリアルキレンソルビタンモノラウレート10%水溶液)	16	10	15
粘度 (cP, 21°C)	7.5	5.1	6.0
表面張力 (dyne/cm)	3.8	37	38
光学的濃度 (15 μ の湿ったインクフィルム)	1.45	0.86-0.94	1.08-1.12

